

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 06 243.2

Anmeldetag: 14. Februar 2003

Anmelder/Inhaber: Bayer AG, Leverkusen/DE

Bezeichnung: Einkomponenten-Beschichtungssysteme

IPC: C 09 D, C 08 G, C 03 C

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 21. November 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident

im Auftrag

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Sieck".

Sieck

Einkomponenten-Beschichtungssysteme

5 Die Erfindung betrifft wässrige Einkomponenten-(1K)-Beschichtungssysteme auf Basis von gegenüber Isocyanat-Gruppen nicht reaktiven Polyurethan-Dispersionen und blockierten, hydrophoben Polyisocyanaten sowie ein Verfahren zu deren Herstellung und Verwendung.

10 Bei der Beschichtung von Substraten werden zunehmend lösemittelhaltige Bindemittel durch wässrige umweltfreundliche Systeme ersetzt. Insbesondere spielen Bindemittel auf Basis von Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersionen aufgrund ihrer exzellenten Eigenschaften eine zunehmende Rolle.

15 Die Herstellung von wässrigen Polyurethan (PUR)-Dispersionen ist grundsätzlich bekannt. Die verschiedenen Möglichkeiten zur Herstellung solcher Dispersionen wurden z.B. von D. Dieterich in einem Übersichtsartikel beschrieben (D. Dieterich, Prog. Org. Coatings 9, 281 (1981)).

20 Um bestimmte Eigenschaften von diesen Dispersionen nochmals zu verbessern, werden diese oftmals in Kombination mit Vernetzern auf Basis von blockierten Polyisocyanaten verwendet.

25 In der WO-A 02/14395 wird beispielsweise die Herstellung von Beschichtungsmitteln, die aufgebaut sind aus urethangruppenhaltigen Polyolen und hydrophoben, mit Pyrazolderivaten blockierten Polyisocyanaten, offenbart. Die thermisch induzierte Deblockierung führt zur Vernetzung von Polyol und Polyisocyanat unter Urethanbildung. Die resultierenden Beschichtungen sind für steinschlagfeste, vergilbungsfreie Überzüge geeignet.

30 1K-Beschichtungssysteme auf Basis von PUR-Dispersionen, die über blockierte Isocyanatgruppen und keine nennenswerten Mengen an gegenüber Isocyanaten

reaktive Gruppen verfügen, können unter thermischer Belastung mit dem Substrat, auf dem sie appliziert oder in das sie eingearbeitet worden sind, vernetzt werden.

5 In vielen Anwendungsbereichen z.B. bei der Beschichtung von Glasfasern oder der Herstellung von glasfaserverstärkten Kunststoffen werden daher Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersionen, die keine gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppen aufweisen, in Kombination mit blockierten wasserdispergierbaren oder wasserlöslichen blockierten Polyisocyanaten, deren Herstellung beispielsweise in der DE-A 24 56 469 und der DE-A 28 53 937 beschrieben wird, verwendet.

10

Mit den aus dem Stand der Technik bekannten wässrigen Einkomponenten-(1K)-Beschichtungsmittel werden aber die hohen Anforderungen, insbesondere in Eigenschaften wie der Wasserbeständigkeit und Nasshaftung, nicht zufriedenstellend erreicht.

15

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher in der Bereitstellung von wässrigen lagerstabilen Beschichtungssystemen, die im Vergleich zu konventionellen Beschichtungsmitteln des Stands der Technik nach der Verfilmung über eine höhere Wasserbeständigkeit und Nasshaftung verfügen.

20

Es wurde gefunden, dass sich hydrophobe, blockierte Polyisocyanate mit Hilfe von wasserdispergierbaren bzw. wasserlöslichen Polyurethanen, die über keine nennenswerten Mengen an Zerewitinoff-aktiven Wasserstoffatomen verfügen, stabil in Wasser dispergieren lassen und sich die Eigenschaften der hieraus hergestellten Beschichtung wie Wasserbeständigkeit und Nasshaftung signifikant verbessern.

25 Dabei erfüllen die wasserdispergierbaren oder wasserlöslichen Polyurethane die Aufgabe eines „Emulgators“ für die blockierten Polyisocyanate. Da die Polyurethane keine nennenswerten Menge an Zerewitinoff-aktiven Wasserstoffatome aufweisen bilden sie in Kombination mit den blockierten Polyisocyanaten keine selbstvernetzende Dispersion. Nach Abspaltung des Blockierungsmittels bei erhöhter Temperatur können die funktionellen Gruppen des Polyisocyanatvernetzers mit den

30

isocyanatreaktiven Gruppen des Substrats, auf dem das Beschichtungsmittel appliziert wurde, vernetzen. Im Gegensatz zu konventionellen Bindemittel-/Vernetzerkombinationen bei denen Bindemittel und Vernetzer hydrophiliert sind, weisen die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel eine sehr viel niedrigere Gesamthydrophilie auf, aus der nach Auftrag auf ein Substrat, eine signifikant geringere Wasseraufnahme, eine höhere Wasserbeständigkeit sowie bessere Nasshaftung der Beschichtung resultiert.

Gegenstand der Erfindung sind wässrige Einkomponenten-(1K)-Beschichtungssysteme enthaltend

(I) mindestens ein Polyurethan (A), welches chemisch gebundene hydrophile Gruppen enthält und einen Gehalt an Zerewitinoff-aktiven Wasserstoff-Atomen enthaltenden Gruppen von 0 bis 0,53 mmol/g, bevorzugt 0 bis 15 0,4 mmol/g, besonders bevorzugt von 0 bis 0,25 mmol/g, bezogen auf den nichtflüchtigen Anteil der Dispersion, aufweist und

(II) mindestens ein Polyisocyanat (B), in welchem die NCO-Gruppen reversibel blockiert sind und welches keine hydrophilen Gruppen enthält und

(III) Wasser,

wobei das Mengenverhältnis der Komponenten (A) und (B) so bemessen ist, dass der Gehalt an blockiertem Isocyanat zwischen 0,01 und 1,0 mol/100 g Festharz beträgt.

25

Im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Gruppen mit Zerewitinoff-aktiven H-Atomen Hydroxyl-, primäre oder sekundäre Amin- oder Thiolgruppen.

30

Im Kontext der vorliegenden Erfindung werden ionische oder nichtionische Gruppen unter hydrophile Gruppen zusammengefasst.

Die für die erfundungsgemäßen 1K-Beschichtungssysteme geeigneten Polyurethane (A) sind Reaktionsprodukte aus

A1) Polyisocyanaten,

5

A2) polymeren Polyolen und/oder Polyaminen mit mittleren Molgewichten von 400 bis 8000,

10

A3) gegebenenfalls Mono- bzw. Polyalkoholen oder Mono- bzw. Polyaminen oder Aminoalkohole mit Molgewichten bis 400,

sowie mindestens einer Verbindung ausgewählt aus

15

A4) Verbindungen, die mindestens eine ionische oder potentiell ionische Gruppe aufweisen und/oder

A5) nichtionisch hydrophilierte Verbindungen.

20

Eine potentiell ionische Gruppe ist im Sinne der Erfindung eine Gruppe, die zur Ausbildung einer ionischen Gruppe befähigt ist.

25

Bevorzugt werden die Polyurethane (A) hergestellt aus 7 bis 45 Gew.-% A1), 50 bis 91 Gew.-% A2), 0 bis 15 Gew.-% A5), 0 bis 12 Gew.-% ionischer oder potentiell ionischer Verbindungen A4) sowie gegebenenfalls 0 bis 30 Gew.-% von Verbindungen A3), wobei die Summe von A4) und A5) 0,1 bis 27 Gew.-% beträgt und sich die Summe der Komponenten zu 100 Gew.-% addieren.

30

Besonders bevorzugt sind die Polyurethane (A) aufgebaut aus 10 bis 30 Gew.-% A1), 65 bis 90 Gew.-% A2), 0 bis 10 Gew.-% A5), 3 bis 9 Gew.-% ionischer oder potentiell ionischer Verbindungen A4) sowie gegebenenfalls 0 bis 10 Gew.-% von

Verbindungen A3), wobei die Summe von A4) und A5) 0,1 bis 19 Gew.-% beträgt und sich die Summe der Komponenten zu 100 Gew.-% addieren.

5 Ganz besonders bevorzugt werden die Polyurethane (A) hergestellt aus 8 bis 27 Gew.-% A1), 65 bis 85 Gew.-% A2), 0 bis 8 Gew.-% A5), 3 bis 8 Gew.-% ionischer oder potentiell ionischer Verbindungen A4) sowie gegebenenfalls 0 bis 8 Gew.-% von Verbindungen A3), wobei die Summe von A4) und A5) 0,1 bis 16 Gew.-% beträgt und sich die Summe der Komponenten zu 100 Gew.-% addieren.

10 Geeignete Polyisocyanate (A1) sind aromatische, araliphatische, aliphatische oder cycloaliphatische Polyisocyanate. Es können auch Mischungen solcher Polyisocyanate eingesetzt werden. Beispiele geeigneter Polyisocyanate sind Butylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat (HDI), Isophorondiisocyanat (IPDI), 2,2,4 und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethylendiisocyanat, die isomeren Bis(4,4'-isocyanato)cyclohexyl)methane oder deren Mischungen beliebigen Isomerengehalts, Isocyanatomethyl-1,8-octandiisocyanat, 1,4-Cyclohexylendiisocyanat, 1,4-Phenylen-diisocyanat, 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, 2,4'- oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Triphenylmethan-4,4',4''-triisocyanat oder deren Derivate mit Urethan-, Isocyanurat-, Allophanat-, Biuret-, Uretdion-, 15 Iminooxadiazindionstruktur und Mischungen derselben. Bevorzugt sind Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat und die isomeren Bis(4,4'-isocyanato)cyclohexyl)methane sowie deren Mischungen.

20

Bevorzugt handelt es sich um Polyisocyanate oder Polyisocyanatgemische der genannten Art mit ausschließlich aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen. Ganz besonders bevorzugte Ausgangskomponenten (A1) sind Polyisocyanate bzw. Polyisocyanatgemische auf Basis von HDI, IPDI und/oder 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan.

30 Weiterhin geeignet als Polyisocyanate (A1) sind beliebige, durch Modifizierung einfacher aliphatischer, cycloaliphatischer, araliphatischer und/oder aromatischer

Diisocyanate herstellte, aus mindestens zwei Diisocyanaten aufgebaute Polyisocyanate mit Uretdion-, Isocyanurat-, Urethan-, Allophanat-, Biuret-, Imino-oxadiazindion- und/oder Oxadiazintronstruktur, wie sie beispielsweise in J. Prakt. Chem. 336 (1994) S. 185 - 200 beschrieben sind.

5

Geeignete polymere Polyole oder Polyamine (A2) verfügen über eine OH-Funktionalität von mindestens 1,5 bis 4, wie zum Beispiel Polyacrylate, Polyester, Polylactone, Polyether, Polycarbonate, Polyestercarbonate, Polyacetale, Polyolefine und Polysiloxane. Bevorzugt sind Polyole in einem Molgewichtsbereich von 600 bis 10

2500 mit einer OH-Funktionalität von 2 bis 3.

Die in Frage kommenden Hydroxylgruppen aufweisenden Polycarbonate sind durch Reaktion von Kohlensäurederivaten, z.B. Diphenylcarbonat, Dimethylcarbonat oder Phosgen mit Diolen erhältlich. Als derartige Diole kommen z.B. Ethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propandiol, 1,3- und 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, Neo-pentylglykol, 1,4-Bishydroxymethylcyclohexan, 2-Methyl-1,3-propandiol, 2,2,4-Tri-methylpentandiol-1,3, Diproplenglykol, Polypropylenglykole, Dibutylenglykol, Polybutylenglykole, Bisphenol A, Tetrabrombisphenol A aber auch Lacton-modifizierte Diole in Frage. Bevorzugt enthält die Diolkomponente 40 bis 100 Gew.-% Hexandiol, bevorzugt 1,6-Hexandiol und/oder Hexandiol-Derivate, bevorzugt solche, die neben endständigen OH-Gruppen Ether- oder Estergruppen aufweisen, z.B. Produkte, die durch Umsetzung von 1 Mol Hexandiol mit mindestens 1 Mol, bevorzugt 1 bis 2 Mol Caprolacton gemäß der DE-A 17 70 245 oder durch Veretherung von Hexandiol mit sich selbst zum Di- oder Trihexylenglykol erhalten wurden. Die Herstellung solcher Derivate ist z.B. aus der DE-A 15 70 540 bekannt. Auch die in der DE-A 37 17 060 beschriebenen Polyether-Polycarbonatdiole können eingesetzt werden.

Die Hydroxylpolycarbonate sollten bevorzugt linear sein. Sie können jedoch gegebenenfalls durch den Einbau polyfunktioneller Komponenten, insbesondere niedermolekularer Polyole, leicht verzweigt werden. Hierzu eignen sich bei-

spielsweise Glycerin, Trimethylolpropan, 1,2,6-Hexantriol, 1,2,4-Butantriol, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Chinit, Mannit, und Sorbit, Methylglykosid, 1,3,4,6-Dianhydrohexite.

5 Als Polyetherpolyole geeignet sind die in der Polyurethanchemie an sich bekannten Polytetramethylenglykolpolyether, die z.B. über Polymerisation von Tetrahydrofuran durch kationische Ringöffnung hergestellt werden können.

10 Darüber hinaus geeignete Polyetherpolyole sind Polyether, wie z.B. die unter Verwendung von Startermolekülen herstellten Polyole aus Styroloxid, Propylenoxid, Butylenoxide oder Epichlorhydrins, insbesondere des Propylenoxids.

15 Als Polyesterpolyole geeignet sind z.B. Umsetzungsprodukte von mehrwertigen, bevorzugt zweiwertigen und gegebenenfalls zusätzlich dreiwertigen Alkoholen mit mehrwertigen, bevorzugt zweiwertigen Carbonsäuren. Anstelle der freien Polycarbonsäuren können auch die entsprechenden Polycarbonsäureanhydride oder entsprechende Polycarbonsäureester von niedrigen Alkoholen oder deren Gemische zur Herstellung der Polyester verwendet werden. Die Polycarbonsäuren können aliphatischer, cycloaliphatischer, aromatischer und/oder heterocyclischer Natur sein und
20 gegebenenfalls, z.B. durch Halogenatome substituiert und/oder ungesättigt sein.

25 Die Komponenten (A3) sind zur Terminierung des Polyurethan-Prepolymers geeignet. Dazu kommen monofunktionelle Alkohole und Monoamine in Betracht. Bevorzugte Monoalkohole sind aliphatische Monoalkohole mit 1 bis 18 C-Atomen, wie z.B. Ethanol, n-Butanol, Ethylenglykol-monobutylether, 2-Ethylhexanol, 1-Octanol, 1-Dodecanol oder 1-Hexadecanol. Bevorzugte Monoamine sind aliphatische Monoamine, wie z.B. Diethylamin, Dibutylamin, Ethanolamin, N-Methylethanolamin oder N,N-Diethanolamin und Amine der Jeffamin® M-Reihe (Huntsman Corp. Europe, Belgien) oder aminofunktionelle Polyethylenoxide und Polypropylenoxide.

Ebenfalls als Komponente (A3) sind Polyole, Aminopolyole oder Polyamine mit einem Molgewicht unter 400 geeignet, die in der entsprechenden Literatur in großer Zahl beschrieben sind.

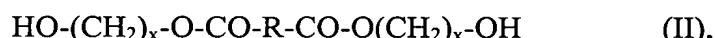
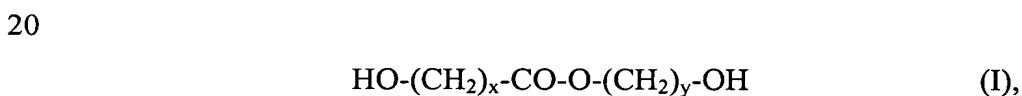
5 Bevorzugte Komponenten (A3) sind beispielsweise:

a) Alkandiole bzw. -triole, wie Ethandiol, 1,2- und 1,3-Propandiol, 1,4- und 2,3-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,3 Dimethylpropandiol, 1,6-Hexandiol, Neo-pentylglykol, 1,4-Cyclohexandimethanol, 2-Methyl-1,3-propandiol, 2-Ethyl-

10 2-butylpropandiol, Trimethylpentandiol, stellungsisomere Diethyloctandiole, 1,2- und 1,4-Cyclohexandiol, hydriertes Bisphenol A [2,2-Bis(4-hydroxy-cyclohexyl)propan], 2,2-Dimethyl-3-hydroxypropionsäure-(2,2-dimethyl-3-hydroxypropylester), Trimethylolethan, Trimethylol-propan oder Glycerin,

15 b) Etherdiole, wie Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, 1,3-Butylenglykol oder Hydrochinon-dihydroxyethylether,

c) Esterdiole der allgemeinen Formeln (I) und (II),



25 in welchen

R ein Alkylen- oder Arylenrest mit 1 bis 10 C-Atomen, bevorzugt 2 bis 6 C-Atomen,

30 x 2 bis 6 und

y 3 bis 5 ist,

wie z.B. δ -Hydroxybutyl- ϵ -hydroxy-capronsäureester, ω -Hydroxyhexyl- γ -hydroxybuttersäureester, Adipinsäure-(β -hydroxyethyl)ester und Terephthal-säurebis(β -hydroxy-ethyl)ester und

- 5
- d) Di- und Polyamine wie z.B. 1,2-Diaminoethan, 1,3 Diaminopropan, 1,6-Diaminohexan, 1,3- und 1,4-Phenylen-diamin, 4,4'-Diphenylmethandiamin, Isophorondiamin, Isomerengemisch von 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexamethylendiamin, 2-Methyl-pentamethylendiamin, Diethylen-triamin, 1,3- und 1,4-Xylylen-diamin, $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetramethyl-1,3- und -1,4-xylylen-diamin, 4,4-Diaminodicyclohexylmethan, aminofunktionelle Polyethylenoxide oder Polypropylenoxide, die unter dem Namen Jeffamin®, D-Reihe (Fa. Huntsman Corp. Europe, Belgien) erhältlich sind, Diethylentriamin und Triethylen-tetramin. Als Diamine im Sinne der Erfindung sind auch Hydrazin, Hydrazinhydrat und substituierte Hydrazine geeignet, wie z.B. N-Methylhydrazin, N,N'-Dimethylhydrazin und deren Homologe sowie Säuredihydrazide, Adipinsäure, β -Methyladipinsäure, Sebacinsäure, Hydracrylsäure und Terephthalsäure, Semicarbazido-alkylenhydrazide, wie z.B. β -Semicarbazido-propionsäurehydrazid (z.B. beschrieben in der DE-A 17 70 591), Semicarbazidoalkylen-carbazinester, wie z.B. 2-Semicarbazidoethylcarbazinester (z.B. beschrieben in der DE-A 19 18 504) oder auch Amino-semicarbazid-Verbindungen, wie z.B. β -Aminoethylsemicarbazido-carbonat (z.B. beschrieben in der DE-A 19 02 931).
- 10
- 15
- 20

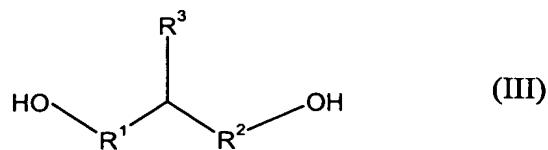
25

Die Komponente (A4) enthält ionische Gruppen, die entweder kationischer oder anionischer Natur sein können. Kationisch, anionisch dispergierend wirkende Verbindungen sind solche, die beispielsweise Sulfonium-, Ammonium-, Phosphonium-, Carboxylat-, Sulfonat-, Phosphonat-Gruppen oder die Gruppen, die durch Salzbildung in die vorgenannten Gruppen überführt werden können (potentiell ionische Gruppen) und durch vorhandene isocyanatreaktive Gruppen in die Makro-

30

moleküle eingebaut werden können. Bevorzugt geeignete isocyanatreaktive Gruppen sind Hydroxyl- und Amingruppen.

- Geeignete ionische oder potentiell ionische Verbindungen (A4) sind z.B. Mono- und
5 Dihydroxycarbonsäuren, Mono- und Diaminocarbonsäuren, Mono- und Dihydroxy-
sulfonsäuren, Mono- und Diaminosulfonsäuren sowie Mono- und Dihydroxyphos-
phonsäuren oder Mono- und Diaminophosphonsäuren und ihre Salze wie
Dimethylolpropionsäure, Dimethylolbuttersäure, Hydroxypivalinsäure, N-(2-Amino-
ethyl)-β-alanin, 2-(2-Amino-ethylamino)-ethansulfonsäure, Ethylenediamin-propyl-
10 oder -butylsulfonsäure, 1,2- oder 1,3-Propylenediamin-β-ethylsulfonsäure, Äpfelsäure,
Zitronensäure, Glykolsäure, Milchsäure, Glycerin, Alanin, Taurin, Lysin, 3,5-Diamino-
benzoësäure, ein Additionsprodukt von IPDI und Acrylsäure (EP-A 0 916 647,
Beispiel 1) und dessen Alkali- und/oder Ammoniumsalze; das Addukt von Natrium-
15 bisulfit an Buten-2-diol-1,4, Polyethersulfonat, das propoxilierte Addukt aus 2-
Butendiol und NaHSO₃, z.B. beschrieben in der DE-A 2 446 440 (Seite 5-9,
Formel I-III) sowie in kationische Gruppen überführbare Bausteine wie N-Methyl-
diethanolamin als hydrophile Aufbaukomponenten. Bevorzugte ionische oder poten-
tielle ionische Verbindungen sind solche, die über Carboxy- oder Carboxylat-
und/oder Sulfonatgruppen und/oder Ammoniumgruppen verfügen. Besonders
20 bevorzugte ionische Verbindungen sind solche, die Carboxyl- und/oder Sulfonat-
gruppen als ionische oder potentiell ionische Gruppen enthalten, wie die Salze von
N-(2-Aminoethyl)-β-alanin, der 2-(2-Amino-ethylamino-)ethansulfonsäure oder des
Additionsproduktes von IPDI und Acrylsäure (EP-A 0 916 647, Beispiel 1) sowie der
Dimethylolpropionsäure.
25 Geeignete nichtionisch hydrophilierend wirkende Verbindungen (A5) sind z.B. Poly-
oxyalkylenether, die mindestens eine Hydroxy- oder Aminogruppe enthalten. Diese
Polyether enthalten einen Anteil von 30 Gew.-% bis 100 Gew.-% an Bausteinien, die
vom Ethylenoxid abgeleitet sind. In Frage kommen linear aufgebaute Polyether einer
30 Funktionalität zwischen 1 und 3, aber auch Verbindungen der allgemeinen
Formel (III),



in welcher

- 5 R^1 und R^2 unabhängig voneinander jeweils einen zweiwertigen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 1 bis 18 C-Atomen, die durch Sauerstoff und/oder Stickstoffatome unterbrochen sein können, bedeuten und
- 10 R^3 für einen alkoxyterminierten Polyethylenoxidrest steht.

Nichtionisch hydrophilierend wirkende Verbindungen sind beispielsweise auch einwertige, im statistischen Mittel 5 bis 70, bevorzugt 7 bis 55 Ethylenoxideinheiten pro Molekül aufweisende Polyalkylenoxidpolyetheralkohole, wie sie in an sich bekannter Weise durch Alkoxylierung geeigneter Startermoleküle zugänglich sind (z.B. in Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 19, Verlag Chemie, Weinheim S. 31-38).

- 20 Geeignete Startermoleküle sind beispielsweise gesättigte Monoalkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, sec-Butanol, die Isomeren Pentanole, Hexanole, Octanole und Nonanole, n-Decanol, n-Dodecanol, n-Tetradecanol, n-Hexadecanol, n-Octadecanol, Cyclohexanol, die isomeren Methylcyclohexanole oder Hydroxymethylcyclohexan, 3-Ethyl-3-hydroxymethyloxetan oder Tetrahydrofurfurylalkohol, Diethylenglykol-monoalkylether wie beispielsweise Diethylenglykolmonobutylether, ungesättigte Alkohole wie Allylalkohol, 1,1-Dimethylallylalkohol oder Oleinalkohol, aromatische Alkohole wie Phenol, die isomeren Kresole oder Methoxyphenole, araliphatische Alkohole wie Benzylalkohol, Anisalkohol oder Zimtalkohol, sekundäre Monoamine wie Dimethylamin, Diethylamin, Dipropylamin, Diisopropylamin, Dibutylamin, Bis-(2-ethylhexyl)-amin, N-
- 25

Methyl- und N-Ethylcyclohexylamin oder Dicyclohexylamin sowie heterocyclische sekundäre Amine wie Morpholin, Pyrrolidin, Piperidin oder 1H-Pyrazol. Bevorzugte Startermoleküle sind gesättigte Monoalkohole. Besonders bevorzugt wird Diethylen-glykolmonobutylether als Startermolekül verwendet.

5

Für die Alkoxylierungsreaktion geeignete Alkylenoxide sind insbesondere Ethylen-oxid und Propylenoxid, die in beliebiger Reihenfolge oder auch im Gemisch bei der Alkoxylierungsreaktion eingesetzt werden können.

10

Bei den Polyalkylenoxidpolyetheralkoholen handelt es sich entweder um reine Polyethylenoxidpolyether oder gemischte Polyalkylenoxidpolyether, deren Alkylen-oxideinheiten zu mindestens 30 mol-%, bevorzugt zu mindestens 40 mol-% aus Ethylenoxideinheiten bestehen. Bevorzugte nichtionische Verbindungen sind mono-funktionelle gemischte Polyalkylenoxidpolyether, die mindestens 40 mol-% Ethylen-oxid- und maximal 60 mol-% Propylenoxideinheiten aufweisen.

15

Zur Herstellung des Polyurethans (A) wird bevorzugt eine Kombination aus nichtionischen (A4) und ionischen (A5) Hydrophilierungsmitteln verwendet. Besonders bevorzugt sind Kombinationen aus nichtionischen und anionischen 20 Hydrophilierungsmitteln.

20

Die Herstellung des wässrigen Polyurethans (A) kann in einer oder mehreren Stufen in homogener oder bei mehrstufiger Umsetzung, teilweise in disperter Phase durchgeführt werden. Nach vollständig oder teilweise durchgeföhrter Polyaddition 25 erfolgt ein Dispergier-, Emulgier- oder Lösungsschritt. Im Anschluss erfolgt gegebenenfalls eine weitere Polyaddition oder Modifikation in disperter Phase.

25

Zur Herstellung des Polyurethans (A) können sämtliche, aus dem Stand der Technik bekannte Verfahren wie Emulgator-Scherkraft-, Aceton-, Präpolymer-Misch-, Schmelz-Emulgier-, Ketimin- und Feststoff-Spontan-Dispergier-Verfahren oder 30 Abkömmlinge davon verwendet werden. Eine Zusammenfassung dieser Methoden

findet sich in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl, Erweiterungs- und Folgebände zur 4. Auflage, Band E20, H. Bartl und J. Falbe, Stuttgart, New York, Thieme 1987, S. 1671 – 1682). Bevorzugt ist das Schmelz-Emulgier-, Präpolymer-Misch- und das Aceton-Verfahren. Besonders bevorzugt ist das Aceton-Verfahren.

5

Üblicherweise werden die Bestandteile (A2) bis (A5), die keine primären oder sekundären Aminogruppen aufweisen, und ein Polyisocyanat (A1) zur Herstellung eines Polyurethan-Präpolymers im Rektor ganz oder teilweise vorgelegt und gegebenenfalls mit einem mit Wasser mischbaren aber gegenüber Isocyanatgruppen inerten Lösungsmittel verdünnt, bevorzugt aber ohne Lösungsmittel, auf höhere Temperaturen, bevorzugt im Bereich von 50 bis 120°C, aufgeheizt.

10

Geeignete Lösungsmittel sind z.B. Aceton, Butanon, Tetrahydrofuran, Dioxan, Acetonitril, Dipropylenglycoldimethylether und 1-Methyl-2-pyrrolidon, die nicht nur zu Beginn der Herstellung, sondern gegebenenfalls in Teilen auch später zugegeben werden können. Bevorzugt sind Aceton und Butanon. Es ist möglich, die Reaktion unter Normaldruck oder erhöhtem Druck, z.B. oberhalb der Normaldruck-Siedetemperatur eines Lösungsmittels wie z.B. Aceton durchzuführen.

15

Weiterhin können die zur Beschleunigung der Isocyanatadditionsreaktion bekannten Katalysatoren, wie z.B. Triethylamin, 1,4-Diazabicyclo-[2,2,2]-octan, Dibutyl-zinnoxid, Zinndioktoat oder Dibutylzinndilaurat, Zinn-bis-(2-ethylhexanoat) oder andere metallorganischen Verbindungen mit vorgelegt oder später zudosiert werden. Bevorzugt ist Dibutylzinndilaurat.

20

Anschließend werden die gegebenenfalls zu Beginn der Reaktion noch nicht zugegebenen Bestandteile (A1), (A2), gegebenenfalls (A3) und (A4) und/oder (A5), die keine primären oder sekundären Aminogruppen aufweisen, zugegeben. Bei der Herstellung des Polyurethan-Präpolymeren beträgt das Stoffmengenverhältnis von Isocyanatgruppen zu mit Isocyanat reaktiven Gruppen 0,90 bis 3, bevorzugt 0,95 bis 2,5, besonders bevorzugt 1,05 bis 2,0. Die Umsetzung der Komponenten (A1) bis

30

(A5) erfolgt bezogen auf die Gesamtmenge an mit Isocyanaten reaktiven Gruppen des Teils von (A2) bis (A5), der keine primären oder sekundären Aminogruppen aufweist, teilweise oder vollständig, bevorzugt aber vollständig. Der Umsetzungsgrad wird üblicherweise durch Verfolgung des NCO-Gehalts der Reaktionsmischung überwacht. Dazu können sowohl spektroskopische Messungen, z.B. Infrarot- oder Nahinfrarot-Spektren, Bestimmungen des Brechungsindex als auch chemische Analysen, wie Titrationen, von entnommenen Proben vorgenommen werden. Es werden Polyurethan-Präpolymere, die freie Isocyanatgruppen enthalten, in Substanz oder in Lösung erhalten.

10

Nach oder während der Herstellung der Polyurethan-Präpolymere aus (A1) und (A2) bis (A5) erfolgt, falls dies noch nicht in den Ausgangsmolekülen durchgeführt wurde, die teilweise oder vollständige Salzbildung der anionisch und/oder kationisch dispergierend wirkenden Gruppen. Im Falle anionischer Gruppen werden dazu Basen wie Ammoniak, Ammoniumcarbonat oder -hydrogencarbonat, Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, Diisopropylethylamin, Dimethylethanolamin, Diethylethanolamin, Triethanolamin, Kaliumhydroxid oder Natriumcarbonat eingesetzt, bevorzugt Triethylamin, Triethanolamin, Dimethylethanolamin oder Diisopropylethylamin. Die Stoffmenge der Basen liegt zwischen 50 und 100 %, bevorzugt zwischen 60 und 90 % der Stoffmenge der anionischen Gruppen. Im Falle kationischer Gruppen werden Schwefelsäuredimethylester oder Bernsteinsäure eingesetzt. Werden nur nichtionisch hydrophilierte Verbindungen (A5) mit Ethergruppen verwendet, entfällt der Neutralisationsschritt. Die Neutralisation kann auch gleichzeitig mit der Dispergierung erfolgen, in dem das Dispergierwasser bereits das Neutralisationsmittel enthält.

Mögliche aminische Komponenten sind (A2), (A3) und (A4) mit denen gegebenenfalls noch verbliebene Isocyanatgruppen umgesetzt werden können. Diese Kettenverlängerung kann dabei entweder in Lösungsmittel vor dem Dispergieren, während des Dispergierens oder in Wasser nach dem Dispergieren durchgeführt

werden. Werden als (A4) aminische Komponenten eingesetzt, erfolgt die Kettenverlängerung bevorzugt vor der Dispergierung.

Die aminische Komponente (A2), (A3) oder (A4) kann mit organischen Lösungsmitteln und/oder mit Wasser verdünnt dem Reaktionsgemisch zugegeben werden. Bevorzugt werden 70 bis 95 Gew.-% Lösungsmittel und/oder Wasser eingesetzt. Sind mehrere aminische Komponenten vorhanden, so kann die Umsetzung nacheinander in beliebiger Reihenfolge oder gleichzeitig durch Zugabe einer Mischung erfolgen.

10

Zwecks Herstellung der Polyurethan-Dispersion (A) werden die Polyurethan-Präpolymere, gegebenenfalls unter starker Scherung, wie z.B. starkem Rühren, entweder in das Dispergierwasser eingetragen oder man röhrt umgekehrt das Dispergierwasser zu den Präpolymeren. Anschließend kann dann, falls noch nicht in der homogenen Phase geschehen, die Molmassenerhöhung durch Reaktion von gegebenenfalls vorhandenen Isocyanatgruppen mit der Komponente (A2), (A3) erfolgen. Die eingesetzte Menge an Polyamin (A2), (A3) hängt von den noch vorhandenen, nicht umgesetzten Isocyanatgruppen ab. Bevorzugt werden 50 bis 100 %, besonders bevorzugt 75 bis 95 % der Stoffmenge der Isocyanatgruppen mit Polyaminen (A2), (A3) umgesetzt.

20

Gegebenenfalls kann das organische Lösungsmittel abdestilliert werden. Die Dispersionen haben einen Festkörpergehalt von 10 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 25 bis 65 Gew.-% und besonders bevorzugt 30 bis 60 Gew.-%.

25

Geeignete blockierte Polyisocyanate (B) werden durch Umsetzung von

30

(B1) mindestens einem Polyisocyanat mit aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen Isocyanatgruppen, welches keine hydrophile Gruppen aufweist mit

(B2) mindestens einem Blockierungsmittel

hergestellt.

5 Die blockierten Polyisocyanate (B) können gegebenenfalls Lösemittel (B3) enthalten.

Geeignete Polyisocyanate (B1) zur Herstellung der blockierten Polyisocyanate (B) sind durch Modifizierung einfacher aliphatischer, cycloaliphatischer, araliphatischer und/oder aromatischer Diisocyanate, aus mindestens zwei Diisocyanaten aufgebaute

10 Polyisocyanate mit Uretdion-, Isocyanurat-, Allophanat-, Biuret-, Imino-oxadiazindion- und/oder Oxadiazintronstruktur erhältlich, wie sie beispielsweise in J. Prakt. Chem. 336 (1994) Seite 185-200 beispielhaft beschrieben sind.

Geeignete Diisocyanate zur Herstellung der Polyisocyanate (B1) sind durch Phosgenierung oder nach phosgenfreien Verfahren, beispielsweise durch thermische

15 Urethanspaltung, zugängliche Diisocyanate des Molekulargewichtsbereichs 140 bis 400 mit aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen Isocyanatgruppen, wie z.B. 1,4-Diisocyanatobutan, 1,6-Diisocyanatohexan (HDI), 2-

20 Methyl-1,5-diisocyanatopentan, 1,5-Diisocyanato-2,2-dimethylpentan, 2,2,4- bzw. 2,4,4-Trimethyl-1,6-diisocyanatohexan, 1,10-Diisocyanatodecan, 1,3- und 1,4-Diiso-

cyanatocyclohexan, 1,3- und 1,4-Bis-(isocyanatomethyl)-cyclohexan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat, IPDI), 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, 1-Isocyanato-1-methyl-4(3)isocyanato-methyl-

25 cyclohexan, Bis-(isocyanatomethyl)-norbornan, 1,3- und 1,4-Bis-(2-isocyanato-prop-2-yl)-benzol (TMXDI), 2,4- und 2,6-Diisocyanatotoluol (TDI), 2,4'- und 4,4'-Diiso-

cyanatodiphenylmethan, 1,5-Diisocyanatonaphthalin oder beliebige Gemische solcher Diisocyanate.

Weiterhin sind auch Triisocyanate wie Triphenylmethan-4,4',4''-triisocyanat und/oder 4-Isocyanatomethyl-1,8-octandiisocyanat geeignet.

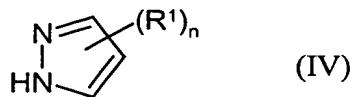
Bevorzugt handelt es sich bei der Ausgangskomponenten (B1) um Polyisocyanate oder Polyisocyanatgemische der genannten Art mit ausschließlich aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen.

5 Besonders bevorzugte Ausgangskomponenten (B1) sind Polyisocyanate oder Polyisocyanatgemische mit Isocyanurat und/oder Biuretstruktur auf Basis von HDI, IPDI und/oder 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan.

10 Die Polyisocyanate (B1) weisen einen NCO-Gehalt von 1 % bis 50 %, bevorzugt von 8 % bis 25 % auf. Sie können gegebenenfalls mit einem mit Wasser mischbaren, aber gegenüber Isocyanaten inerten Lösungsmittel verdünnt werden.

15 Die zur Herstellung der blockierten Polyisocyanate (B) verwendeten Polyisocyanate (B1) weisen eine (mittlere) NCO-Funktionalität von 2,0 bis 5,0, bevorzugt von 2,3 bis 4,5, einen Gehalt an Isocyanatgruppen von 1,0 bis 50,0 Gew.-%, bevorzugt von 5,0 bis 27,0 Gew.-% und besonders bevorzugt 5,0 bis 27,0 Gew.-% von 14,0 bis 24,0 Gew.-% und einen Gehalt an monomeren Diisocyanaten von weniger als 1 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0,5 Gew.-% auf.

Als Beispiel für Blockierungsmittel (B2) seien z.B. Alkohole, Lactame, Oxime, Malonester, Alkylacetooacetate, Triazole, Phenole, Imidazole, Pyrazole sowie Amine, wie z.B. Butanonoxim, Diisopropylamin, 1,2,4-Triazol, Dimethyl-1,2,4-triazol, Imidazol, Malonsäurediethylester, Acetessigester, Acetonoxim, ϵ -Caprolactam, N-tert.-Butyl-benzylamin, 3,5-Dimethylpyrazol, oder Pyrazolderivate der allgemeinen Formel (IV),



in welcher

R¹ einem oder mehreren (cyclo)aliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit jeweils 1 bis 12, bevorzugt 1 bis 4 C-Atomen, welcher keine chemisch gebundenen hydrophilen Gruppen enthält, entspricht und

n eine ganze Zahl von 0 bis 3, bevorzugt 1 oder 2 sein kann,

oder beliebige Gemische dieser Blockierungsmittel genannt.

Bevorzugt werden Butanonoxim, Verbindungen der Formel (IV), ϵ -Caprolactam, N-tert.-Butyl-benzylamin als Blockierungsmittel (B2) verwendet. Besonders bevorzugtes Blockierungsmittel (B2) ist 3,5-Dimethylpyrazol oder 3-Methylpyrazol.

Als organische Lösungsmittel (B3) geeignet sind die an sich üblichen Lacklösungenmittel, wie z.B. Ethylacetat, Butylacetat, 1-Methoxypropyl-2-acetat, 3-Methoxy-n-butylacetat, Aceton, 2-Butanon, 4-Methyl-2-pentanon, Cyclohexanon, Toluol, Xylol, Chlorbenzol oder Testbenzin. Mischungen, die vor allem höher substituierte Aromaten enthalten, wie sie beispielsweise unter den Bezeichnungen Solvent Naphtha, Solvesso® (Exxon Chemicals, Houston, USA), Cypar® (Shell Chemicals, Eschborn, DE), Cyclo Sol® (Shell Chemicals, Eschborn, DE), Tolu Sol® (Shell Chemicals, Eschborn, DE), Shellsol® (Shell Chemicals, Eschborn, DE) im Handel sind, sind ebenfalls geeignet. Weitere Lösungsmittel sind beispielsweise Kohlensäureester, wie Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, 1,2-Ethylencarbonat und 1,2-Propylenkarbonat, Lactone, wie β -Propiolacton, γ -Butyrolacton, ϵ -Caprolacton, ϵ -Methylcaprolacton, Propylenglykoldiacetat, Diethylenglykoldimethylether, Di-propylenglykoldimethylether, Diethylenglykolethyl- und -butyletheracetat, N-Methylpyrrolidon und N-Methylcaprolactam oder beliebige Gemische solcher Lösungsmittel. Bevorzugte Lösungsmittel sind Aceton, 2-Butanon, 1-Methoxypropyl-2-acetat, Xylol, Toluol, Mischungen, die vor allem höher substituierte Aromaten enthalten, wie sie beispielsweise unter den Bezeichnungen Solvent Naphtha, Solvesso® (Exxon Chemicals, Houston, USA), Cypar® (Shell Chemicals, Eschborn, DE), Cyclo Sol® (Shell Chemicals, Eschborn, DE), Tolu Sol® (Shell Chemicals,

Eschborn, DE), Shellsol® (Shell Chemicals, Eschborn, DE) im Handel sind sowie N-Methylpyrrolidon. Besonders bevorzugt sind Aceton, 2-Butanon und N-Methylpyrrolidon.

5 Die Herstellung der blockierten Polyisocyanate (B) erfolgt nach in der Technik bekannten Methoden und ist z.B. in EP-A 0159117 (Seite 9 – 11) beschrieben.

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen wässrigen (1K)-Beschichtungssysteme, dadurch gekennzeichnet, dass die Vernetzerkomponente (B) dem Polyurethan (A) vor oder während dessen Überführung in die wässrige Phase zugemischt wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt das Vermischen der Komponenten (B) mit der Komponente (A) vor der Überführung in die wässrige Phase und die so 15 erhaltene Mischung wird anschließend in Wasser dispergiert. Das Polyurethan (A) dient dann als Emulgator für den nicht hydrophil modifizierten Vernetzer (B) und hält diesen so stabil in der wässrigen Dispersion. Gegebenenfalls kann noch ein Kettenverlängerungsschritt mit Komponente (A3) und/oder (A4) in der wässrigen Dispersion erfolgen.

20 Die erfindungsgemäßen Beschichtungssysteme können alleine oder mit den in der Beschichtungstechnologie bekannten Bindemitteln, Hilfsstoffen und Zugschlagstoffen, insbesondere Lichtschutzmittel wie UV-Absorber und sterisch gehinderte Amine (HALS), weiterhin Antioxidantien, Füllstoffe sowie Lackhilfsmittel, z.B. 25 Antiabsetzmittel, Entschäumungs- und/oder Netzmittel, Verlaufsmittel, Reaktiv-Verdünnern, Weichmacher, Katalysatoren, Hilfslösemittel und/oder Verdicker und Additiven, wie beispielsweise Dispersionen, Pigmente, Farbstoffe oder Mattierungsmittel eingesetzt werden. Insbesondere sind Kombinationen mit weiteren Bindemitteln wie Polyurethandispersionen oder Polyacrylatdispersionen, die gegebenenfalls auch hydroxyfunktionell seien können, problemlos möglich. Die Additive 30 können dem erfindungsgemäßen Beschichtungssystem unmittelbar vor der Verarbei-

tung zugegeben werden. Es ist aber auch möglich, zumindest einen Teil der Additive vor oder während der Dispergierung des Bindemittels bzw. Bindemittel-/Vernetzergemisches zuzugeben. Die Auswahl und die Dosierung dieser Stoffe, die den Einzelkomponenten und/oder der Gesamtmasse zugegeben werden können, sind
5 dem Fachmann bekannt.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel ergeben nach Entfernen des Wassers, bereits ohne Zugabe von Hilfsstoffen, staubtrockene bis harte und mechanisch belastbare Überzüge. Das Entfernen des Wassers kann durch Abdunsten oder forciertes
10 Trocknen, bevorzugt bis 100 °C, z.B. durch Einwirken von Wärme, warmer und/oder entfeuchteter Luft und/oder Wärmestrahlung erfolgen. Durch anschließende thermisch induzierte Vernetzung zwischen 100 und 200°C, bevorzugt zwischen 110 und 180 °C, die gegebenenfalls auch mit dem Substrat auf dem die Beschichtung
15 appliziert wurde erfolgt, härten die Filme zu besonders hochwertigen, wasser- und hydrolysebeständigen Beschichtungen bzw. Lacküberzügen aus.

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen, dadurch gekennzeichnet, dass das erfindungsgemäße wässrige Beschichtungssystem auf ein Substrat appliziert, das Wasser zumindest teilweise
20 entfernt und anschließend thermisch gehärtet wird.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel lassen sich durch die üblichen Techniken auf unterschiedlichste Substrate applizieren, wie beispielsweise durch Spritzen, Walzen, Rakeln, Gießen, Sprühen, Streichen oder Tauchen. Substrate sind ausgewählt aus der Gruppe Holz, Metall, Kunststoff, Papier, Leder, Textilien, Filz, Glas
25 oder mineralische Untergründe. Bevorzugte Substrate sind Glas- oder Kohlefasern.

Substrate, beschichtet mit den erfindungsgemäßen (1K)-Beschichtungssystemen sind ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Die applizierten Schichtdicken (vor der Härtung) liegen typischerweise zwischen 0,05 und 5000 µm, bevorzugt zwischen 0,05 und 1500 µm, besonders bevorzugt zwischen 0,05 und 1000 µm.

- 5 Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen wässrigen (1K)-Beschichtungssysteme in Klebstoffen, Dichtmassen und Lacken und Schlichten, bevorzugt ist die Verwendung in oder als Schlichten, bevorzugt Glasfaserschlichten.
- 10 Für die Herstellung der Schlichtemittel werden die erfindungsgemäßen (1K)-Beschichtungsmittel-Zusammensetzungen als Bindemittelkomponente eingesetzt und können weitere Komponenten wie Emulgatoren, weitere filmbildende Harze, Haftvermittler, Gleitmittel und Hilfsstoffe wie Netzmittel oder Antistatika enthalten. Die Haftvermittler, Gleitmittel und Hilfsstoffe, das Verfahren zur Herstellung der
15 Schlichtemittel sowie das Verfahren der Beschichtung von Glasfasern und die Nachbearbeitung der Glasfasern sind bekannt und ist beispielsweise in K.L. Loewenstein „The Manufacturing Technology of Continuous Glass Fibres“, Elsevier Scientific Publishing Corp., Amsterdam, London, New York, 1983, beschrieben.

Beispiele

Eingesetzte Produkte:

- | | | |
|----|----------------------|--|
| 5 | Desmodur® W: | 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, Bayer AG,
Leverkusen, DE |
| | Desmodur® I: | Isophorondiisocyanat, Bayer AG, Leverkusen, DE |
| | Desmodur® H: | 1,6-Hexamethylendiisocyanat, Bayer AG, Leverkusen, DE |
| 10 | Desmodur® N3200: | biuretgruppen-haltiges Polyisocyanat auf Basis von
1,6-Diisocyanatohexan (HDI) mit einem NCO-Gehalt von
23,0 %, Bayer AG, Leverkusen, DE |
| | Desmodur® N3300: | isocyanuratgruppenhaltiges Polyisocyanat auf Basis von
1,6-Diisocyanatohexan (HDI) mit einem NCO-Gehalt von
21,8 %, Bayer AG, Leverkusen, DE |
| 15 | Desmodur® VPLS 2376: | isocyanuratgruppenhaltiges Polyisocyanat auf Basis von
1,6-Diisocyanatohexan (HDI) blockiert mit 3,5-Dimethyl-
pyrazol (80 %ig in Methylethylketon), Bayer AG,
Leverkusen, DE |
| | Desmopan® SO: | Zinn-2-ethylhexanoat, Bayer AG, Leverkusen, DE |
| 20 | AAS: | 45 %ige wässrige Lösung des Natriumsalzes von
2-(2-Aminoethylamino-)ethansulfonsäure, Bayer AG,
Leverkusen, DE |
| | Irganox® 245 | Ethylen-bis-(oxyethylen)-bis-[3-(5-tert-butyl-4-hydroxy-
m-tolyl)propionat, Ciba Spezialitäten GmbH,
Lampertheim, DE) |

Die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften der Binde- bzw. Beschichtungsmittel erfolgt an freien Filmen die wie folgt hergestellt werden:

- 30 In einem Filmziehgerät, bestehend aus zwei polierten Walzen, die auf einen exakten Abstand eingestellt werden können, wird vor die hintere Walze ein Trennpapier

eingelegt. Mit einer Fühlerblattlehre wird der Abstand zwischen Papier und vorderer Walze eingestellt. Dieser Abstand entspricht der Filmdicke (nass) der resultierenden Beschichtung und kann auf die gewünschte Auflage jedes Striches eingestellt werden. Die Beschichtung ist auch konsekutiv in mehreren Strichen möglich. Zum 5 Aufbringen der einzelnen Striche werden die Produkte (wässrige Formulierungen werden vorher durch Zugabe von Ammoniak/Polyacrylsäure auf eine Viskosität von 4500 mPa s gestellt) auf den Spalt zwischen Papier und vorderer Walze gegossen, das Trennpapier wird senkrecht nach unten weggezogen, wobei auf dem Papier der entsprechende Film entsteht. Sollen mehrere Striche aufgebracht werden, wird jeder 10 einzelne Strich getrocknet und das Papier erneut eingelegt.

Die Bestimmung des 100 % Moduls, erfolgte nach DIN 53504 an Filmen größer 100 µm Stärke.

- 15 Die Filmlagerung unter Hydrolysebedingungen erfolgt gemäß DIN EN 12280-3. Die Bestimmung der Mechanik dieser Filmproben wird nach 24 h Lagerung unter Normklimabedingungen (20°C und 65 % Luftfeuchtigkeit) gemäß DIN 53504 durchgeführt.
- 20 Die Bestimmung der mechanischen Filmeigenschaften erfolgt nach 30 min Trocknung bei 150 °C.

Blockierte Polyisocyanate:

- 25 **Beispiel 1:**

212,3 g Desmodur® N3300 werden mit 130,5 g Methylmethyleketon vorgelegt und auf 70°C aufgeheizt. Anschließend werden 179,3 g N-tert-Butylbenzylamin innerhalb von 2 h unter Rühren zugetropft und das Reaktionsgemisch solange bei 70°C gerührt, bis mittels Infrarotspektroskopie kein freies Isocyanat mehr nachgewiesen werden kann.

Beispiel 2:

249,5 g Desmodur® N3300 werden mit 125,0 g Aceton vorgelegt. Anschließend werden 125,5 g 3,5-Dimethylpyrazol innerhalb von 2 h unter Rühren zugetropft und
5 das Reaktionsgemisch solange bei 20°C gerührt, bis mittels Infrarotspektroskopie kein freies Isocyanat mehr nachgewiesen werden kann.

Beispiel 3:

10 270,2 g Desmodur® N3300 werden mit 130,7 g Methylethylketon vorgelegt und auf 75°C aufgeheizt. Anschließend werden 121,8 g Butanonoxim innerhalb von 2 h unter Rühren zugetropft und das Reaktionsgemisch solange bei 75°C gerührt, bis mittels Infrarotspektroskopie kein freies Isocyanat mehr nachgewiesen werden kann.

15 **Dispersionen:**

Beispiel 4:

169,9 g des Polyesters PE 170 HN (Bayer AG, Leverkusen, DE, Polyester auf Basis von Adipinsäure, Neopentylglykol und Hexandiol mit einem mittleren Molgewicht von 1700 (OHZ = 66)) und 77,8 g Polyether LB 25 (Bayer AG, Leverkusen, DE, monofunktioneller Polyether auf Ethylenoxid-/Propylenoxidbasis mit einem mittleren Molgewicht von 2250 (OHZ = 25)) werden vorgelegt und auf 70°C erwärmt. Anschließend werden 50,9 g Desmodur® W innerhalb von 5 min bei 20 °C unter Rühren zugegeben, das Reaktionsgemisch auf 100°C aufgeheizt und solange bei dieser Temperatur gerührt bis der theoretische NCO-Wert (2,17 %) erreicht ist. Das Prepolymer wird nach Abkühlung auf 50°C durch Zugabe von 128,0 g Aceton innerhalb von 5 min gelöst. Nach Zugabe von 156,5 g des blockierten Polyisocyanats aus Beispiel 2 wird das Reaktionsgemisch weitere 5 min verrührt. Die Dispergierung erfolgt durch Zugabe von 553,8 g Wasser (20°C) innerhalb von 10 min. Unmittelbar nach Dispergierung wird innerhalb von 5 min eine Lösung aus 1,0 g Hydrazin-

Monohydrat, 6,8 g Isophorondiamin und 41,8 g Wasser bei 40°C zudosiert. Die Nachrührzeit bei 40°C beträgt 15 min. Nach Entfernung des Lösemittels im Vakuum wird eine lagerstabile wässrige PUR-/Vernetzer-Dispersion erhalten, die über blockierte Isocyanatgruppen verfügt, mit einem Festkörpergehalt von 40,6 %. Die 5 mittlere Teilchengröße der Dispersionspartikel beträgt 164 nm.

Beispiel 5:

169,9 g des Polyesters PE 170 HN (Bayer AG, Leverkusen, DE, Polyester auf Basis von Adipinsäure, Neopentylglykol und Hexandiol mit einem mittleren Molgewicht von 1700 (OHZ = 66)) und 77,8 g Polyether LB 25 (Bayer AG, Leverkusen, DE, monofunktioneller Polyether auf Ethylenoxid-/Propylenoxidbasis mit einem mittleren Molgewicht von 2250 (OHZ = 25)) werden vorgelegt und auf 70°C erwärmt. Anschließend werden 50,9 g Desmodur® W innerhalb von 5 min bei 20°C unter Rühren zugegeben, das Reaktionsgemisch auf 100 °C aufgeheizt und solange bei dieser Temperatur gerührt bis der theoretische NCO-Wert (2,17 %) erreicht ist. Das Prepolymer wird nach Abkühlung auf 50 °C durch Zugabe von 128,0 g Aceton innerhalb von 5 min gelöst. Nach Zugabe von 156,5 g des blockierten Polyisocyanats Desmodur® VPLS 2376 wird das Reaktionsgemisch weitere 5 min verrührt. Die 10 Dispergierung erfolgt durch Zugabe von 553,8 g Wasser (20°C) innerhalb von 10 min. Unmittelbar nach Dispergierung wird innerhalb von 5 min eine Lösung aus 1,0 g Hydrazin-Monohydrat, 6,8 g Isophorondiamin und 41,8 g Wasser bei 40°C zudosiert. Die Nachrührzeit bei 40°C beträgt 15 min. Nach Entfernung des Lösemittels im Vakuum wird eine lagerstabile wässrige PUR-/Vernetzer-Dispersion 15 erhalten, die über blockierte Isocyanatgruppen verfügt, mit einem Festkörpergehalt von 40,2 %. Die mittlere Teilchengröße der Dispersionspartikel beträgt 266 nm.

Beispiel 6

111,6 g des Polyethers Desmophen® 3900 (Bayer AG, Lev., DE, trihydroxyfunktioneller auf Basis von Propylenoxid und Ethylenoxid mit einem mittleren Molgewicht von 4800 (OHZ = 35)), 11,9 g Polyether LB 25 (Bayer AG, Lev., DE, monofunktioneller Polyether auf Ethylenoxid-/Propylenoxidbasis mit einem mittleren Molgewicht von 2250 (OHZ = 25)) und 12,8 Polyethersulfonat werden vorgelegt und auf 70°C erwärmt. Anschließend werden 18,7 g Desmodur® I, 14,2 g Desmodur® H sowie 0,1 g Desmopan® SO innerhalb von 5 min bei 70°C unter Rühren zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird solange bei 70°C gerührt bis der theoretische NCO-Wert (5,00 %) erreicht ist. Das Präpolymer wird nach Abkühlung auf 50°C durch Zugabe von 314,1 g Aceton innerhalb von 5 min gelöst. Nach Zugabe von 177,2 g des blockierten Polyisocyanats aus Beispiel 2 und 5,0 g Irganox® 245 wird das Reaktionsgemisch weitere 10 min verrührt. Die Dispergierung erfolgt durch Zugabe von 489,4 g Wasser (20°C) innerhalb von 5 min. Unmittelbar nach Dispergierung wird innerhalb von 5 min eine Lösung aus 2,5 g Hydrazin-Monohydrat, 8,4 g Isophorondiamin und 205,2 g Wasser bei 40°C zudosiert. Die Nachrührzeit bei 40°C beträgt 15 min. Nach Entfernung des Lösemittels im Vakuum wird eine lagerstabile wässrige PUR-/Vernetzer-Dispersion erhalten, die über blockierte Isocyanatgruppen verfügt, mit einem Festkörpergehalt von 30,1 %. Die mittlere Teilchengröße der Dispersionspartikel beträgt 314 nm.

Beispiel 7

240,0 g des Polyesters PE 170 HN (Bayer AG, Lev., DE, Polyester auf Basis von Adipinsäure, Neopentylglykol und Hexandiol mit einem mittleren Molgewicht von 1700 (OHZ = 66)) und 8,1 g Polyether LB 25 (Bayer AG, Leverkusen, DE, monofunktioneller Polyether auf Ethylenoxid-/Propylenoxidbasis mit einem mittleren Molgewicht von 2250 (OHZ = 25)) werden vorgelegt und auf 65°C erwärmt. Anschließend werden 35,6 g Desmodur® I und 26,9 g Demodur® H innerhalb von 5 min bei 6°C unter Rühren zugegeben, das Reaktionsgemisch auf 110°C aufgeheizt

und solange bei dieser Temperatur gerührt bis der theoretische NCO-Wert (4,8 %) erreicht ist. Das Präpolymer wird nach Abkühlung auf 50°C durch Zugabe von 552,0 g Aceton innerhalb von 5 min gelöst. Nach Zugabe von 180,0 g des blockierten Polyisocyanats Desmodur® VPLS 2376 wird das Reaktionsgemisch weitere 5 min verrührt. Vor der Dispergierung wird innerhalb von 2 min eine Lösung aus 20,9 g Isophorondiamin und 37,1 g Aceton bei 40°C sowie anschließend innerhalb von 5 min eine Lösung aus 6,9 g AAS, 0,7 g Hydrazin-Monohydrat und 36,2 g Wasser zudosiert. Die Nachrührzeit bei 40°C beträgt 15 min. Die Dispergierung erfolgt durch Zugabe von 619,6 g Wasser (20°C) innerhalb von 35 min.

Nach Entfernung des Lösemittels im Vakuum wird eine lagerstabile wässrige PUR-/Vernetzer-Dispersion erhalten, die über blockierte Isocyanatgruppen verfügt, mit einem Festkörpergehalt von 40,6 %. Die mittlere Teilchengröße der Dispersionspartikel beträgt 254 nm.

15 **Beispiel 8**

169,9 g des Polyesters PE 170 HN (Bayer AG, Lev., DE, Polyester auf Basis von Adipinsäure, Neopentylglykol und Hexandiol mit einem mittleren Molgewicht von 1700 (OHZ = 66)) und 77,8 g Polyether LB 25 (Bayer AG, Leverkusen, DE, monofunktioneller Polyether auf Ethylenoxid-/Propylenoxidbasis mit einem mittleren Molgewicht von 2250 (OHZ = 25)) werden vorgelegt und auf 70°C erwärmt. Anschließend werden 50,9 g Desmodur® W innerhalb von 5 min bei 20°C unter Rühren zugegeben, das Reaktionsgemisch auf 100°C aufgeheizt und solange bei dieser Temperatur gerührt bis der theoretische NCO-Wert (2,17 %) erreicht ist. Das Präpolymer wird nach Abkühlung auf 50°C durch Zugabe von 128,0 g Aceton innerhalb von 5 min gelöst. Nach Zugabe von 145,9 g des blockierten Polyisocyanats aus Beispiel 3 wird das Reaktionsgemisch weitere 5 min verrührt. Die Dispergierung erfolgt durch Zugabe von 544,6 g Wasser (20°C) innerhalb von 10 min. Unmittelbar nach Dispergierung wird innerhalb von 5 min eine Lösung aus 1,0 g Hydrazin-Monohydrat, 6,8 g Isophorondiamin und 41,8 g Wasser bei 40°C zudosiert. Die Nachrührzeit bei 40°C beträgt 15 min. Nach Entfernung des Lösemittels im Vakuum

wird eine lagerstabile wässrige PUR-/Vernetzer-Dispersion erhalten, die über blockierte Isocyanatgruppen verfügt, mit einem Festkörpergehalt von 40,0 %. Die mittlere Teilchengröße der Dispersionspartikel beträgt 316 nm.

5 **Beispiel 9**

160,5 g des Polyesters PE 170 HN (Bayer AG, Leverkusen, DE, Polyester auf Basis von Adipinsäure, Neopentylglykol und Hexandiol mit einem mittleren Molgewicht von 1700 (OHZ = 66)) und 73,4 g Polyether LB 25 (Bayer AG, DE, monofunktioneller Polyether auf Ethylenoxid-/Propylenoxidbasis mit einem mittleren Molgewicht von 2250 (OHZ = 25)) werden vorgelegt und auf 70°C erwärmt. Anschließend werden 48,1 g Desmodur® W innerhalb von 5 min bei 20°C unter Rühren zugegeben, das Reaktionsgemisch auf 100°C aufgeheizt und solange bei dieser Temperatur gerührt bis der theoretische NCO-Wert (2,17 %) erreicht ist. Das Präpolymer wird nach Abkühlung auf 50°C durch Zugabe von 120,9 g Aceton innerhalb von 5 min gelöst. Nach Zugabe von 175,5 g des blockierten Polyisocyanats aus Beispiel 1 wird das Reaktionsgemisch weitere 5 min verrührt. Die Dispergierung erfolgt durch Zugabe von 547,3 g Wasser (20°C) innerhalb von 10 min. Unmittelbar nach Dispergierung wird innerhalb von 5 min eine Lösung aus 0,9 g Hydrazin-Monohydrat, 6,4 g Isophorondiamin und 39,4 g Wasser bei 40°C zudosiert. Die Nachrührzeit bei 40°C beträgt 15 min. Nach Entfernung des Lösemittels im Vakuum wird eine lagerstabile wässrige PUR-/Vernetzer-Dispersion erhalten, die über blockierte Isocyanatgruppen verfügt, mit einem Festkörpergehalt von 40,6 %. Die mittlere Teilchengröße der Dispersionspartikel beträgt 329 nm.

Beispiel 10: Vergleichsbeispiel (konventionelles Bindemittel-/Vernetzersystem des Stands der Technik)

126,0 g Baybond® PU 401 (Polyurethandispersion, Bayer AG, Leverkusen, DE) und
5 74 g einer Vernetzerdispersion die wie folgt hergestellt wird werden bei 20°C 30 min
gerührt.

Vernetzerdispersion:

10 147,4 g eines biuretgruppen-haltigen Polyisocyanates auf Basis von 1,6-Diiso-
cyanatohexan (HDI) mit einem NCO-Gehalt von 23,0 % wird bei 40°C vorgelegt.
Innerhalb von 10 min werden 121,0 g Polyether LB 25 (Bayer AG, Lev., DE, mono-
funktioneller Polyether auf Ethylenoxid-/Propylenoxidbasis mit einem mittleren
Molgewicht von 2250 (OHZ = 25)) unter Rühren zudosiert. Anschließend wird das
15 Reaktionsgemisch auf 90°C geheizt und solange bei dieser Temperatur gerührt bis
der theoretische NCO-Wert erreicht ist. Nach Abkühlen auf 65°C werden innerhalb
von 30 min 62,8 g Butanonoxim unter Rühren so zugetropft, dass die Temperatur des
Gemisches 80°C nicht übersteigt. Die Dispergierung erfolgt durch Zugabe von
726,0 g Wasser ($T = 20^\circ\text{C}$) bei 60°C innerhalb von 30 min. Die Nachrührzeit bei
20 40°C beträgt 1 h.

 Es wird eine lagerstabile wässrige Dispersion des blockierten Polyisocyanats mit
einem Festkörpergehalt von 30,0 % erhalten.

Tabelle 1: Ergebnisse der erfindungsgemäßen Bindemittel aus Beispiel 4-9 und eines Vergleichsbindemittels des Stands der Technik (Beispiel 10) anhand von Messungen der mechanischen Eigenschaften am freien Film

5

Beispiel	4	5	6	7	8	9	10
100 % Modul [MPa]	0,7	0,7	6,5	1,2	0,8	2,1	0,9
Zugfestigkeit [MPa]	2,5	2,3	11,7	8,4	2,8	3,4	6,1
Bruchdehnung [%]	360	300	190	870	330	170	690
1 Woche Hydrolyse							
Zugfestigkeit [MPa]	2,6	1,8	13,0	7,8	2,8	3,8	zerlaufen
Bruchdehnung [%]	400	330	220	900	240	210	zerlaufen
2 Wochen Hydrolyse							
Zugfestigkeit [MPa]	3,0	2,0	12,8	8,0	3,3	3,4	zerlaufen
Bruchdehnung [%]	150	250	110	850	230	150	zerlaufen
4 Wochen Hydrolyse							
Zugfestigkeit [MPa]	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	2,3	3,5	zerlaufen
Bruchdehnung [%]	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	160	220	zerlaufen
24 h H₂O							
Zugfestigkeit [MPa]	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	3,7	2,7	3,4
Bruchdehnung [%]	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	280	220	570
Haftung							
trocken [N/2,5 cm]	13,0	n. b.	n. b.	n. b.	17,0	16,5	15,5
nass [N/2,5 cm]	6,5	n. b.	n. b.	n. b.	13,0	7,5	5,5

n. b. = nicht bestimmt

Die Ergebnisse in Tabelle 1 belegen, dass die erfindungsgemäßen Dispersionen dem Bindemittel-Vernetzer Gemisch des Stands der Technik bei vergleichbarem mechanischen Eigenschaften (Zugfestigkeit und Dehnbarkeit) in punkto Hydrolysebeständigkeit, Wasserbeständigkeit sowie Haftung, insbesondere Naßhaftung signifikant überlegen sind.

10

Patentansprüche

1. Wässrige Einkomponenten-(1K)-Beschichtungssysteme enthaltend

5

(I) mindestens ein Polyurethan (A), welches chemisch gebundene hydrophile Gruppen enthält und einen Gehalt an Zerewitinoff-aktiven Wasserstoff-Atomen enthaltenden Gruppen von 0 bis 0,53 mmol/g, bezogen auf den nichtflüchtigen Anteil der Dispersion, aufweist und

10

(II) mindestens ein Polyisocyanat (B), in welchem die NCO-Gruppen reversibel blockiert sind und welches keine hydrophilen Gruppen enthält und

15

(III) Wasser,

wobei das Mengenverhältnis der Komponenten (A) und (B) so bemessen ist, das der Gehalt an blockiertem Isocyanat zwischen 0,01 und 1,0 mol/100 g Festharz beträgt.

20

2. Wässrige (1K)-Beschichtungssysteme gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyurethan (A) ein Reaktionsprodukt aus

A1) Polyisocyanaten,

25

A2) polymeren Polyolen und/oder Polyaminen mit mittleren Molgewichten von 400 bis 8000,

30

A3) gegebenenfalls Mono- bzw. Polyalkoholen oder Mono- bzw. Polyaminen oder Aminoalkoholen mit Molgewichten bis 400,

sowie mindestens einer Verbindung ausgewählt aus

- A4) Verbindungen, die mindestens eine ionische oder potentiell ionische Gruppe aufweisen und/oder

5

- A5) nichtionisch hydrophilierte Verbindungen.

3. Wässrige (1K)-Beschichtungssysteme gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyurethan (A) als Bausteine eine Kombination aus nichtionischen (A4) und ionischen (A5) Hydrophilierungsmitteln enthält.

10

4. Wässrige (1K)-Beschichtungssysteme gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass Polyisocyanate (B) durch Umsetzung von

15

- (B1) mindestens einem Polyisocyanat mit aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen Isocyanatgruppen, welches keine hydrophile Gruppen aufweist mit

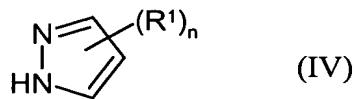
20

- (B2) mindestens einem Blockierungsmittel

hergestellt werden.

25

5. Wässrige (1K)-Beschichtungssysteme gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Blockierungsmittel für die Isocyanatgruppen Pyrazol-derivate der allgemeinen Formel (IV),



in welcher

R¹ einem oder mehreren (cyclo)aliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit jeweils 1 bis 12 4 C-Atomen, welcher keine chemisch gebundenen hydrophilen Gruppen enthält, entspricht und

n eine ganze Zahl von 0 bis 3, bevorzugt 1 oder 2 sein kann, sind.

6. Wässrige (1K)-Beschichtungssysteme gemäß Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Blockierungsmittel 3,5-Dimethylpyrazol oder 3-Methylpyrazol ist.

5

7. Verfahren zur Herstellung wässriger (1K)-Beschichtungssysteme gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (B) vor Dispergierung dem Polyurethan (A) zugemischt wird.

10

8. Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen, dadurch gekennzeichnet, dass das wässrige (1K)-Beschichtungssystem gemäß Anspruch 1 auf ein Substrat appliziert, das Wasser zumindest teilweise entfernt und anschließend thermisch gehärtet wird.

15

9. Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat Glas- oder Kohlefaser ist.

20

10. Substrate, beschichtet mit Beschichtungsmitteln, enthaltend (1K)-Beschichtungssysteme gemäß Anspruch 1.

11. Verwendung der wässrigen (1K)-Beschichtungssysteme gemäß Anspruch 1 in Glasfaserschichten.

Einkomponenten-Beschichtungssysteme

Z u s a m m e n f a s s u n g

Die Erfindung betrifft wässrige Einkomponenten-(1K)-Beschichtungssysteme auf Basis von gegenüber Isocyanat-Gruppen nicht reaktiven Polyurethan-Dispersionen und blockierten, hydrophoben Polyisocyanaten sowie ein Verfahren zu deren Herstellung und Verwendung.